

REC'D **18** JAN **2005** WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le ______2 5 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE 17.1. a) OU b)

> INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE

SIEGE 26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23 www.inpi.fr

ETABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL

CREE DAD 14 101 Nº 51-444 011 10 44011 101



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Pétersbourg 75800 Paris Cédex 08

Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livreVI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES:

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL:

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT:

DATE DE DÉPÔT:

DATE DE DÉPÔT:

Cabinet Chaillot

16/20 avenue de l'Agent Sarre

BP 74

92703 COLOMBES CEDEX

France

Vos références pour ce dossier: B2263FR

1 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet SUBSTRAT, NOTAMMENT SUBSTRAT VERRIER, PORTANT AU MOINS UN 2 TITRE DE L'INVENTION EMPILEMENT COUCHE A PROPRIETE PHOTOCATALYTIQUE SOUS-COUCHE DE CROISSANCE HETEROEPITAXIALE DE LADITE COUCHE Pays ou organisation Date **3 DECLARATION DE PRIORITE OU** REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE 4-1 DEMANDEUR SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE Nom 18 avenue d'Alsace Rue 92400 COURBEVOIE Code postal et ville France Pays France Nationalité Société anonyme Forme juridique **5A MANDATAIRE** CHAILLOT Nom Genevlève Prénom CPI: 92-1048, Pas de pouvoir Qualité Cabinet Challlot Cabinet ou Société 16/20 avenue de l'Agent Sarre Rue **RP 74** 92703 COLOMBES CEDEX Code postal et ville 0141192777 N° de téléphone 0147842407 N° de télécopie cabinet@chaillot.com Courrier électronique Détails Fichier électronique Pages 6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS D 11, R 5, AB 1 17 textebrevet.pdf Texte du brevet

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement	Prélèvement du compte courant 1068			
Numéro du compte client				
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat			Quantité	Montant à paye
9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux		
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
002 Depot	EURO	320.00	1.00	320.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	1	15.00	10.00	150.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00		470.00
Total à acquitter	EURO			47.0.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par Signataire: FR, Cabinet Chaillot, G.Chaillot Emetteur du certificat DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

> Demande de brevet : X Demande de CU:

OATE DE RECEPTION	23 octobre 2003	Dinêt on liency V
YPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X Dépôt sur support CD:
Nº D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350729	
Vos références pour ce dossier	B2263FR	
DEMANDEUR	THE PARTY OF A CONTRACT	
Nom ou dénomination sociale	SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	•
Nombre de demandeur(s)	1	
Pays	FR	
TITRE DE L'INVENTION SUBSTRAT, NOTAMMENT SUBSTRAT VI PROPRIETE PHOTOCATALYTIQUE /SOL COUCHE	US-COUCHE DE CROISSANCE HE	TEROEPITAXIALE DE LADITE
DOCUMENTS ENVOYES		fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
package-data.xml	application-body.xml	request.xml
FR-office-specific-info.xml	indication-bio-deposit.xml	request.xm
Requetefr.PDF		
EFFECTUE PAR	lo ou That	
Effectué par:	G.Chaillot	
Date et heure de réception électronique:	23 octobre 2003 19:36:10	DE-ED-00-OP-00-40-9A-E1-13
Empreinte officielle du dépôt	9E:7D:E3:7A:D7:27:96:F8:72:F7:75:	/ INPI PARIS, Section Dépôt
L		/ II 41 11 71 11 01 000 001 12 0 P 0

SIEGE SOCIAL INSTITUT 26 bis, rue do Saint Petersbourg NATIONAL DE 75800 PARIS cedox 03 LA PROPRIETE Teléphono : 01 53 04 53 04

SUBSTRAT, NOTAMMENT SUBSTRAT VERRIER, PORTANT AU MOINS UN EMPILEMENT COUCHE A PROPRIETE PHOTOCATALYTIQUE /SOUS-COUCHE DE CROISSANCE HETEROEPITAXIALE DE LADITE COUCHE

5

La présente invention concerne les substrats tels que les substrats en verre, en matériau vitrocéramique ou en matière plastique qui ont été munis d'un revêtement à propriété photocatalytique pour leur conférer une fonction dite anti-salissures ou auto-nettoyante.

Une application importante de ces substrats concerne des vitrages, qui peuvent être d'applications très diverses, des vitrages utilitaires aux vitrages utilisés dans l'électroménager, des vitrages pour véhicules aux vitrages pour bâtiments.

Elle s'applique aussi aux vitrages réfléchissants du type miroir (miroir pour habitations ou rétroviseur de véhicule) et aux vitrages opacifiés du type allège.

L'invention s'applique aussi, similairement, aux substrats non transparents, comme des substrats de céramique ou tout autre substrat pouvant notamment être utilisé comme matériau architectural (métal, carrelages...). Elle s'applique de préférence, quelle que soit la nature du substrat, à des substrats sensiblement plans ou légèrement bombés:

ou, pour les vitrages extérieurs, par la pluie.

type de revêtement aux propriétés antisalissures, bactéricides, algicides, a déjà été décrit, notamment dans le brevet WO 97/10186, qui en décrit plusieurs modes d'obtention.

anti-salissures fonction sa exercer Pour (hydrophilie et destruction des chaînes de polluants organiques), TiO2 doit être au moins en partie cristallisé Sinon n'est \mathtt{TiO}_2 structure atanase. fonctionnel et nécessite un traitement thermique après 10 dépôt afin d'acquérir la structure cristallographique qui le rend efficace.

5

Ainsi, dans la mesure où TiO2 est déposé par une technique de pyrolyse en phase gazeuse (de type CVD) impliquant une haute température, il a spontanément la S'il est déposé à froid (température 15 bonne structure. ambiante), notamment par une technique de dépôt sous vide, il ne devient fonctionnel qu'après un traitement thermique adapté.

proposer invention vise à présente La solution pour obtenir le bon état de TiO2 sans faire nécessairement appel à une étape de chauffage. (Il n'est cependant pas exclu qu'une telle étape de chauffage (trempe, recuit) soit envisagée dans certains cas tels que des applications de sécurité ou de durcissement de la surface du verre.

A cet effet, il est proposé, selon la présente invention, de déposer, juste avant le dépôt de la couche de TiO2, une sous-couche qui fournira une base appropriée pour une bonne croissance de la couche de TiO2 (croissance 30 hétéroépitaxiale), cette sous-couche étant avantageusement déposée à la température ambiante et sans nécessiter non plus le chauffage du substrat.

Par la demande internationale WO 02/40417, il est décrit le dépôt d'une sous-couche de ZrO2 puis de TiO2 dans de très nombreuses conditions possibles, avec nécessité d'un chauffage, sans que la formation prioritaire d'anatase 5 ne soit mise en évidence, la forme rutile étant également favorisée.

La présente invention a donc d'abord pour objet une structure comprenant un substrat portant, sur au moins partie de sa surface, une couche à propriété 10 photocatalytique, anti-salissures, à base de dioxyde de titane (TiO₂) au moins en partie cristallisé dans sa forme anatase, caractérisée par le fait qu'elle comporte, immédiatement au-dessous d'au moins une couche de TiO2, une structure présentant une (SC) sous-couche 15 cristallographique ayant permis une assistance cristallisation par croissance hétéroépitaxiale dans la forme anatase de la couche supérieure à base de TiO2, la propriété photocatalytique ayant été acquise sans une quelconque étape de chauffage.

La sous-couche (SC) est notamment à base d'un 20 composé cristallisé dans un système cubique ou tétragonal et présentant une maille dont la dimension est celle de TiO₂ cristallisé sous forme anatase à <u>+</u> 8 % près, notamment à <u>+</u> 6 % près.

De préférence, la sous-couche (SC) est constituée de ATiO3, A désignant le baryum ou le strontium.

25

30

L'épaisseur de la sous-couche (SC) n'est pas critique. On peut citer notamment des valeurs comprises entre 10 et 100 nm pour cette épaisseur.

Le substrat est constitué par exemple par une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de verre monolithique ou feuilleté, de matériau vitrocéramique ou telle dure, thermoplastique matière d'une polycarbonate, ou encore par des fibres de verre ou de 35 vitrocéramique, lesdites plaques ou lesdites fibres ayant, couche échéant, reçu au moins autre une cas le

fonctionnelle avant l'application de la sous-couche (SC) (dans le cas de plus d'une couche, on peut également parler d'empilement de couches).

Les applications des plaques ont été évoquées ci-5 dessus. Quant aux fibres, on peut citer leur application à la filtration de l'air ou de l'eau, ainsi que des applications bactéricides.

Dans le cas où le substrat est en verre ou matériau vitrocéramique, au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) peut être une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique. Une telle migration est susceptible de résulter de l'application de températures excédant 600°C. De telles couches formant barrière aux alcalins sont connues, et on peut citer les couches de SiO₂, SiOC, SiO_xN_y, d'épaisseur par exemple d'au moins 50 nm, comme décrit dans la demande internationale PCT WO 02/24971.

Au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à 20 la sous-couche (SC) peut être une couche à fonctionnalité optique (avantageusement pour ajuster l'optique en réflexion), une couche de contrôle thermique ou une couche conductrice.

Les couches à fonctionnalité optique sont notamment des couches anti-reflet, de filtration de rayonnement lumineux, de coloration, diffusante, etc.. On peut citer les couches de SiO₂, Si₃N₄, TiO₂ amorphe ou cristallisé et photocatalytique, SnO₂, ZnO.

Les couches de contrôle thermique sont notamment les couches de contrôle solaire, ou les couches dites basémissives.

Les couches conductrices sont notamment les couches chauffantes, d'antenne ou anti-statiques, parmi ces couches, on peut compter les réseaux de fils conducteurs.

A titre d'exemple, on peut mentionner les substrats en verre ou en matériau vitrocéramique, notamment

35

de type plaques, ayant reçu une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique, puis une mono-, bi- ou tricouche à fonctionnalité optique.

La couche à base de TiO₂ est constituée par du TiO₂ seul ou par du TiO₂ dopé par au moins un dopant choisi notamment parmi N ; les cations pentavalents tels que Nb, Ta, V ; Fe ; et Zr.

Conformément à des caractéristiques intéressantes 10 de la présente invention :

- la couche de TiO₂ a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique (magnétron) et/ou faisceau d'ions;
- 15 la sous-couche (SC) a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions;
- ATiO₃ a été déposé à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, avec utilisation de cibles céramiques choisies parmi ATiO₃, ATiO_{3-x} avec 0<x<3, et ATi;
- l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de ATiO₃ comme cible ;

30

35

- l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère réactive de l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon dans le cas de l'utilisation de ATi ou ATiO3-x comme cible;
 - la couche de TiO_2 ayant été déposée dans une étape suivante dans la même enceinte de pulvérisation cathodique.

La couche de TiO₂ peut être revêtue par au moins une sur-couche d'une matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de TiO₂, telle que SiO₂.

Les couches destinées à être en contact avec 5 l'atmosphère dans la structure finie sont, suivant les cas, des couches hydrophiles ou hydrophobes.

La présente invention a également pour objet l'application de ATiO₃ à la constitution d'une couche d'assistance à la cristallisation dans la forme anatase par croissance hétéroépitaxiale d'une couche supérieure à base de TiO₂ éventuellement dopé, A désignant le baryum ou le strontium.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une structure telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on dépose sur un substrat de verre ou de matériau vitrocéramique ou de matière plastique dure de type polycarbonate, de type plaque, ou sur des fibres de verre ou de vitrocéramique, une sous-couche de ATiO3, A représentant le baryum ou le strontium, puis une couche de TiO2 éventuellement dopé, au moins une sur-couche d'une matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de TiO2 pouvant ensuite être déposée le cas échéant sur cette dernière.

On peut effectuer successivement le dépôt de la sous-couche (SC) de ATiO3 et celui de la couche de TiO2 à température ambiante par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, dans la même enceinte,

les cibles utilisées pour le dépôt de ladite sous-couche étant choisies parmi ATiO₃, ATiO_{3-x} avec 0<x<3, et ATi, l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne

contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de ATiO3 comme cible ;

35 l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère réactive de

l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon, dans le cas de l'utilisation de ATi ou $ATiO_{3-x}$ comme cible ; et

la cible utilisée pour le dépôt de TiO_2 étant Ti ou TiO_x , 0< x< 2.

Dans le cas d'un dépôt de ATiO $_3$ par pulvérisation cathodique sous vide, la pression peut être comprise entre 10^{-1} et 2,5 Pa.

Dans le cas où TiO₂ est déposé par pulvérisation cathodique, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, l'alimentation est généralement une alimentation en courant continu ou en courant alternatif, et la pression est avantageusement de l'ordre de 1-3 Pa.

Conformément à la présente invention, on peut ne 5 pas effectuer d'étape de traitement thermique après le dépôt de la couche de TiO₂ et le cas échéant (de la) ou des sur-couche(s).

Dans le cas où l'on réalise le revêtement d'un substrat en verre ou en matériau vitrocéramique, on peut avant l'application de la sous-couche (SC), déposer sur le substrat au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins présents dans le verre ou le matériau vitrocéramique, un recuit ou une trempe pouvant alors être effectué après le dépôt de la couche de TiO2 et le cas échéant de la (ou des) sur-couche(s) à une température comprise entre 250°C et 550°C, de préférence entre 350°C et 500°C pour le recuit, et à une température d'au moins 600°C pour la trempe.

Les opérations de trempe ou de recuit peuvent être effectuées dans des cas où l'on souhaiterait améliorer l'activité de la couche de TiO₂.

Les constituants possibles des couches barrières ci-dessus ont été décrits ci-dessus. De telles couches peuvent être déposées par pulvérisation cathodique, le cas échéant assistée par champ magnétique, à partir des cibles connues (par exemple Si:Al dans le cas d'une couche de SiO₂

dopé aluminium), avantageusement en mode pulsé, AC (courant alternatif) ou DC (courant continu), sous une pression de 10^{-1} à 1 Pa, et sous argon et oxygène gazeux.

Avant l'application de la sous-couche (SC) de 5 ATiO3, on peut aussi déposer au moins une couche fonctionnelle choisie parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique et les couches conductrices, lesdites couches fonctionnelles étant avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

La présente invention a également pour objet un vitrage simple ou multiple comprenant respectivement une ou plus d'une structure telle que définie ci-dessus, la couche anti-salissures à base de TiO₂ et sa sous-couche (SC) associée étant présentes sur au moins l'une de ses faces externes, les faces ne présentant pas la couche anti-salissures à base de TiO₂ et sa sous-couche associée pouvant comporter au moins une autre couche fonctionnelle. Ces couches fonctionnelles peuvent être choisies parmi celles décrites ci-dessus.

De tels vitrages trouvent leur application comme vitrage « auto-nettoyants », notamment anti-buée, anticondensation et anti-salissures, notamment vitrage pour le 25 bâtiment du type double-vitrage, vitrage pour véhicule du arrière, vitres pare-brise, lunette type d'automobile, rétroviseur, vitrage pour train, bateau, vitrage utilitaire comme verre d'aquarium, vitrine, serre, d'ameublement intérieur, mobilier de (abribus, panneau publicitaire...), miroir, écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, vitrage électrocommandable comme vitrage électrochrome, à électroluminescent, liquides, cristaux photovoltaique.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 (de l'invention) : Empilement verre/SiO₂/BaTiO₃/TiO₂

Sur une plaque de verre d'une épaisseur de 4 mm on a effectué le dépôt des couches successives suivantes :

- 10 une couche de SiO2 de 150 nm d'épaisseur ;
 - une couche de BaTiO₃ de 10 nm d'épaisseur ; et
 - une couche de TiO2 de 100 nm d'épaisseur.

Les trois couches ci-dessus de SiO_2 , $BaTiO_3$ et TiO_2 ont été déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (magnétron) dans les conditions respectives suivantes :

- couche de SiO₂ à partir d'une cible Si:Al, avec une alimentation en mode pulsé (fréquence de changement de polarité de 30 kHz) sous une pression de 2 x 10⁻³ mbar (0,2 Pa), une puissance de 2000 W, et 15 sccm d'Ar et 15 sccm d'O₂;
- couche de BaTiO₃ à partir d'une cible de BaTiO₃, avec une alimentation radiofréquence, sous une pression de 4.4×10^{-3} mbar (0,44 Pa), une puissance de 350 W, et 50 sccm d'argon;
- couche de TiO_2 déposée à partir d'une cible de TiO_x , avec une alimentation en courant continu, sous une pression de 24 x 10^{-3} mbar (2,4 Pa), une puissance de 2000 W, 200 sccm d'Ar et 2 sccm d'O₂.

Exemple 2 (de l'invention)

On a fabriqué le même empilement qu'à l'Exemple 1 excepté que la couche de BaTiO2 présentait une épaisseur de 35 20 nm.

30

25

20

Exemple 3 (comparatif) : Empilement verre/SiO2/TiO2

On a fabriqué l'empilement ci-dessus dans les mêmes conditions qu'à l'Exemple 1, excepté que l'on n'a pas déposé la couche de BaTiO3.

Exemple 4 : Evaluation de l'activité photocatalytique

On a évalué l'activité photocatalytique de la couche de TiO₂ de chacun des empilements des Exemples 1 à 3, ainsi que de la couche de TiO₂ d'un empilement commercialisé par la Société Saint-Gobain Glass France sous la marque « Bioclean™ », l'évaluation ayant été faite sans recuit, et après un recuit effectué dans les conditions suivantes : montée de l'ambiante à 500°C à une vitesse de 5°C/min, 2 heures à 500°C, refroidissement naturel.

de test d'évaluation est le test Lе suivi par stéarique l'acide photodégradation de demande dans la décrit infrarouge, transmission 20 internationale PCT WO 00/75087.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

TABLEAU 1

Empilement	TAS* sans recuit (x 10 ⁻³ cm ⁻¹ . min ⁻¹)	TAS* après recuit (x 10 ⁻³ cm ⁻¹ . min ⁻¹)	
Exemple 1 (invention)	9,7	40	
Exemple 2 (invention)	9,2	32	
Exemple 3 (comparatif)	1,2	35	

^{5 *} Test à l'acide stéarique

REVENDICATIONS

- 1 Structure comprenant un substrat portant, sur au moins une partie de sa surface, une couche à 5 propriété photocatalytique, anti-salissures, à base de dioxyde de titane (TiO2) au moins en partie cristallisé dans sa forme anatase, caractérisée par le fait qu'elle comporte, immédiatement au-dessous d'au moins une couche de une sous-couche (SC) présentant une structure 10 cristallographique ayant permis une assistance à cristallisation par croissance hétéroépitaxiale dans la forme anatase de la couche supérieure à base de TiO2, la propriété photocatalytique ayant été acquise sans une quelconque étape de chauffage.
- revendication la selon Structure caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) est à base d'un composé cristallisé dans un système cubique ou tétragonal et présentant une maille dont la dimension est celle de TiO_2 cristallisé sous forme anatase à \pm 8 % près, 20 notamment à + 6 % près.

15

- 3 Structure selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) est constituée de ATiO3, A désignant le baryum ou le strontium.
- 4 Structure selon l'une des revendications 1 à 25 3, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) a une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm.
- 5 Structure selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le substrat est constitué par une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de 30 verre monolithique ou feuilleté, de matériau vitrocéramique d'une matière thermoplastique dure, telle que polycarbonate, ou encore par des fibres de verre ou de vitrocéramique, lesdites plaques ou lesdites fibres ayant, couche moins une autre échéant, au reçu cas le fonctionnelle avant l'application de la sous-couche (SC).

- 6 Structure selon la revendication 5, dans laquelle le substrat est en verre ou matériau vitrocéramique, caractérisée par le fait qu'au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) est une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique.
- 7 Structure selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisée par le fait qu'au moins une couche fonctionnelle sous-jacente à la sous-couche (SC) est une couche à fonctionnalité optique, une couche de contrôle thermique ou une couche conductrice.
- 8 Structure selon l'une des revendications 5 à 7, dans laquelle le substrat est en verre ou en matériau vitrocéramique, caractérisée par le fait que le substrat a reçu une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique, puis une mono-, bi- ou tricouche à fonctionnalité optique.
- 9 Structure selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la couche à base de TiO₂ 20 est constituée par du TiO₂ seul ou par du TiO₂ dopé par au moins un dopant choisi notamment parmi N ; les cations pentavalents tels que Nb, Ta, V ; Fe ; et Zr.
- 10 Structure selon l'une des revendications l à 9, caractérisée par le fait que la couche de TiO₂ a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.
- 11 Structure selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la sous-couche (SC) a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.
- 12 Structure selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisée par le fait que ATiO3 a été déposé à température ambiante par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou

faisceau d'ions, avec utilisation de cibles céramiques choisies parmi $ATiO_3$, $ATiO_{3-x}$ avec $0< x \le 3$, ou ATi;

l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de ATiO₃ comme cible;

l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère réactive de l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon dans le cas de l'utilisation de ATi ou ATiO_{3-x} comme cible,

la couche de ${
m TiO_2}$ ayant été déposée dans une étape suivante dans la même enceinte de pulvérisation cathodique.

13 - Structure selon l'une des revendications 1 à 15 12, caractérisée par le fait que la couche de TiO₂ est revêtue par au moins une sur-couche d'une matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de TiO₂, telle que SiO₂.

14 - Application de ATiO₃ à la constitution d'une 20 couche d'assistance à la cristallisation dans la forme anatase par croissance hétéroépitaxiale d'une couche supérieure à base de TiO₂ éventuellement dopé, A désignant le baryum ou le strontium.

que définie à l'une des revendication d'une structure telle que définie à l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que l'on dépose sur un substrat de verre ou de matériau vitrocéramique ou de matière plastique dure de type polycarbonate, de type plaque, ou sur des fibres de verre ou de vitrocéramique, une sous-couche de ATiO3, A représentant le baryum ou le strontium, puis une couche de TiO2 éventuellement dopé, au moins une sur-couche d'une matière ne perturbant pas la fonction anti-salissures de la couche de TiO2 pouvant ensuite être déposée le cas échéant sur cette dernière.

35 16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'on effectue successivement le

dépôt de la sous-couche (SC) de $ATiO_3$ et celui de la couche de TiO_2 à température ambiante par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, dans la même enceinte,

les cibles utilisées pour le dépôt de ladite sous-couche étant choisies parmi ATiO3, ATiO3-x avec 0<x<3, et ATi, l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de

10 ATiO₃ comme cible ; l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou en courant alternatif et l'atmosphère réactive de l'enceinte de pulvérisation cathodique contenant de l'oxygène et de l'argon, dans le cas de l'utilisation de

15 ATi ou ATi O_{3-x} comme cible ; et la cible utilisée pour le dépôt de Ti O_2 étant Ti ou Ti O_x , 0< x< 2.

17 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il n'est pas effectué d'étape de traitement thermique après le dépôt de la couche de TiO₂ et le cas échéant (de la) ou des sur-couche(s).

18 - Procédé selon l'une des revendications 15 et 16, dans lequel on réalise le revêtement d'un substrat en verre ou en matériau vitrocéramique, caractérisé par le 25 fait qu'avant l'application de la sous-couche (SC), on dépose sur le substrat au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins présents dans le verre ou le matériau vitrocéramique, un recuit ou une trempe pouvant alors être effectué après le dépôt de la couche de TiO2 et 1e cas échéant de la (ou des) sur-couche(s) à une température comprise entre 250°C et 550°C, de préférence entre 350°C et 500°C pour le recuit, et à une température d'au moins 600°C pour la trempe.

19 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 35 18, caractérisé par le fait qu'avant l'application de la sous-couche (SC) de ATiO3, on dépose au moins une couche

dépôt de la sous-couche (SC) de ATiO₃ et celui de la couche pulvérisation ambiante par température à TiO_2 cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ 5 magnétique et/ou faisceau d'ions, dans la même enceinte, les cibles utilisées pour le dépôt de ladite sous-couche étant choisies parmi $ATiO_3$, $ATiO_{3-x}$ avec $0 < x \le 3$, et ATi, l'alimentation étant une alimentation radiofréquence et l'atmosphère de l'enceinte de pulvérisation cathodique ne 10 contenant que de l'argon dans le cas de l'utilisation de ATiO3 comme cible ; l'alimentation étant une alimentation en courant continu ou l'atmosphère réactive de alternatif et courant contenant de cathodique pulvérisation l'enceinte de l'oxygène et de l'argon, dans le cas de l'utilisation de ATi ou $ATiO_{3-x}$ comme cible ; et la cible utilisée pour le dépôt de ${
m TiO_2}$ étant Ti ou ${
m TiO_x},$

17 - Procédé selon l'une des revendications 15 et 16, dans lequel on réalise le revêtement d'un substrat en verre ou en matériau vitrocéramique, caractérisé par fait qu'avant l'application de la sous-couche (SC), dépose sur le substrat au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins présents dans le verre ou le 25 matériau vitrocéramique, un recuit ou une trempe pouvant alors être effectué après le dépôt de la couche de TiO2 et (ou des) sur-couche(s) la échéant de cas température comprise entre 250°C et 550°C, de préférence entre 350°C et 500°C pour le recuit, et à une température d'au moins 600°C pour la trempe.

0 < x < 2.

18 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé par le fait qu'avant l'application de la sous-couche (SC) de ATiO3, on dépose au moins une couche fonctionnelle choisie parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique et les couches conductrices, lesdites couches fonctionnelles étant avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, sous

fonctionnelle choisie parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique et les couches conductrices, lesdites couches fonctionnelles étant avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

respectivement une ou plus d'une structure telle que définie à l'une des revendications 1 à 13, la couche antisalissures à base de TiO₂ et sa sous-couche (SC) associée étant présentes sur au moins l'une de ses faces externes, les faces ne présentant pas la couche anti-salissures à base de TiO₂ et sa sous-couche associée pouvant comporter au moins une autre couche fonctionnelle.

vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

19 - Vitrage simple ou multiple comprenant respectivement une ou plus d'une structure telle que définie à l'une des revendications 1 à 13, la couche antisalissures à base de TiO₂ et sa sous-couche (SC) associée étant présentes sur au moins l'une de ses faces externes, les faces ne présentant pas la couche anti-salissures à base de TiO₂ et sa sous-couche associée pouvant comporter au moins une autre couche fonctionnelle.



BREVET D'INVENTION





Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

'our vous informer : INPI DIRECT

Nandigo 0 825 83 85 87

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1.. (À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

	0,15 € YTC/mn	inventeurs ne sont pas les memes personnes,
ecopie: 33 (0)1 53 04 !	52 65	Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire 08 113 ⊚ W / 210105
os références po	ur ce dossier (facultatif)	B2263FR
	MENT NATIONAL	0350729
TOT DE LUBINES	TION (200 coroctères ou es	paces maximum)
		T VERRIER, PORTANT AU MOINS UN EMPILEMENT COUCHE A SOUS-COUCHE DE CROISSANCE HETEROEPITAXIALE DE LADITE
E(S) DEMANDE	UR(S) :	
	I GLASS FRANCE	
DESIGNE(NT) E	N TANT QU'INVENTEUR	R(S):
Prénoms		Laurent
Adresse	Rue	29/31, rue Anatole France
	Code postal et ville	19 1 31 1 1 2 1 0 LA COURNEUVE
Société d'app	partenance (facultatif)	
Nom		NADAUD
Prénoms		Nicolas
Adresse	Rue	63, avenue Pasteur
	Code postal et ville	19.14.2.5.10J GENTILLY
Société d'app	partenance (facultatif)	
8 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Societé d'ap	partenance (facultatif)	
S'il y a plus	de trois inventeurs, utilise:	z plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de page
DATE ET S	IGNATURE(S) DEMANDEUR(S)	

(Nom et qualité du signataire)

Colombes, le 10 novembre 2003

Geneviève Chaillot, mandataire CPI 92-1048



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Pétersbourg 75800 Paris Cédex 08

Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livreVI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Alain MICHELET CABINET HARLE ET PHELIP 7 rue de Madrid 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: Q765FR	

NATURE DE LA DEMANDE				
emande de brevet				
TITRE DE L'INVENTION			THE DIM AIDS	
THE BE E WILLIAM	MORTIER DENSE A BAS COMPRENANT AU MOIN D'ALKYLENE) ET AU MO STRUCTURANTE.	NS HN POLYMI		::
DECLARATION DE PRIORITE OU	Pays ou organisation	Date	N°	-
REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE				:
EPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE				
RANCAISE				
-1 DEMANDEUR				
lom	LAFARGE ALUMINATES	S		
Rue	28 rue Emile Meunier			•
Code postal et ville	75016 PARIS			
Pays	France			
Nationalité	France			
Forme juridique	Société anonyme			
5A MANDATAIRE				
Nom	MICHELET			
Prénom	Alain			
Qualité	CPI: bm [92-1176, Pas of	de pouvoir		
Cabinet ou Société	CABINET HARLE ET PI	HELIP		
Rue	7 rue de Madrid			
Code postal et ville	75008 PARIS			
N° de téléphone	33 1 53 04 64 64			
N° de télécopie	33 1 53 04 64 00			
Courrier électronique	cabinet@harle.fr			
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS	Fichier électronique	Pages	Détails	
Texte du brevet	textebrevet.pdf	39	D 32, R 6, AB 1	
Dessins	dessins.pdf	5	page 5, figures 5	

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement	Prélèvement du compte courant 607			
Numéro du compte client				
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement Immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	18.00	270.00
Total à acquitter	EURO			590.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par Signataire: FR, Cabinet Harle et Phelip, A. Michelet Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)